

1. W1996-04

RESIN COMPOSITION AND THERMALLY SHRINKABLE FILM OBTAINED THEREFROM

Patent number: JP8311258
Publication date: 1996-11-26
Inventor: INAGAKI YASUHIRO; NISHITANI FUMIO
Applicant: SEKISUI CHEMICAL CO LTD
Classification:
- international: **B29C55/02; B29C61/06; C08J5/18; C08L23/04; B29C55/02; B29C61/06; C08J5/18; C08L23/00; (IPC1-7): C08L23/04; B29C55/02; B29C61/06; C08J5/18; B29K23/00; B29K105/02; B29L7/00**
- european:
Application number: JP19950118292 19950517
Priority number(s): JP19950118292 19950517

Report a data error here

Abstract of JP8311258

PURPOSE: To obtain a film for shrink packaging which has both low-temp. shrinkability and heat resistance and is excellent in stretchability, flexibility, and toughness. **CONSTITUTION:** A polyethylene resin compsn. for a thermally shrinkable film is obtd. by mixing two polyethylene resins in a wt. ratio of (10:90)-(90:10). The first polyethylene resin is obtd. by the polymn. in the presence of a catalyst having one active center has a density of 0.860-0.920g/cm³ , one crystal fusion peak as measured with a differential scanning calorimeter, and a temp. range from the fusion peak temp. to the complete fusion temp. of the whole crystal of 20 deg.C or lower. The second polyethylene resin is obtd. by the polymn. in the presence of a catalyst having a plurality of active centers and has a density of 0.905-0.945g/cm³ , provided the density is higher than that of the first resin.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-311258

(43)公開日 平成8年(1996)11月26日

(51)IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/04	L C D		C 0 8 L 23/04	L C D
B 2 9 C 55/02		7639-4F	B 2 9 C 55/02	
		7639-4F	61/06	
C 0 8 J 5/18	C E S		C 0 8 J 5/18	C E S
// B 2 9 K 23:00				

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-118292

(22)出願日 平成7年(1995)5月17日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 稲垣 泰博

大阪市北区西天満2-4-4 積水化学工業株式会社内

(72)発明者 西谷 文男

大阪市北区西天満2-4-4 積水化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 樹脂組成物およびそれから得られた熱収縮性フィルム

(57)【要約】

【構成】 活性点を一つ有する重合触媒を用いて重合反応を行うことによって得られ、密度が0.860~0.920 g/cm³ の範囲にあり、示差走査熱量計を用いて測定した結晶融解ピークが1つであり、かつ、融解ピーク温度から全結晶が融解し終わるまでの温度幅が20℃以内である第1ポリエチレン系樹脂10~90重量部と、活性点を複数有する重合触媒を用いて重合反応を行うことによって得られ、密度が0.905~0.945 g/cm³ の範囲にある第2ポリエチレン系樹脂90~10重量部との混合物からなり、第1ポリエチレン系樹脂の密度が第2ポリエチレン系樹脂のそれより低い、熱収縮性フィルム用ポリエチレン系樹脂組成物である。

【効果】 低温収縮性と耐熱性とを兼ね備え、かつ、延伸性、柔軟性、強靱性に優れた収縮包装用フィルムを得ることができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性点を一つ有する重合触媒を用いて重合反応を行うことによって得られ、密度が $0.860 \sim 0.920 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあり、示差走査熱量計を用いて測定した結晶融解ピークが1つであり、かつ、融解ピーク温度から全結晶が融解し終わるまでの温度幅が 20°C 以内である第1ポリエチレン系樹脂10～90重量部と、活性点を複数有する重合触媒を用いて重合反応を行うことによって得られ、密度が $0.905 \sim 0.945 \text{ g/cm}^3$ の範囲にある第2ポリエチレン系樹脂90～10重量部との混合物からなり、第1ポリエチレン系樹脂の密度が第2ポリエチレン系樹脂のそれより低い、熱収縮性フィルム用ポリエチレン系樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の樹脂組成物から得られたフィルムを少なくとも一軸方向に延伸してなる熱収縮性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、収縮包装に使用される熱収縮性フィルムを成形するためのポリエチレン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱収縮性フィルムには、ポリ塩化ビニル系樹脂組成物からなるものが使用されていたが、近年地球環境への配慮から、同組成物をポリオレフィン系樹脂組成物に代替する動きが活発となり、すでにいくつかのポリオレフィン系熱収縮性フィルムが製品化されている。ポリオレフィン系樹脂の中でもポリエチレン系樹脂の熱収縮性フィルムは、柔軟性、強靱性などの特性から汎用されている。

【0003】 ポリエチレン系樹脂には何種類もありこれらが使用目的に応じて選択されている。例えば、特に柔軟性が必要な場合にはフィルム原料樹脂として低密度ポリエチレン（以下LDPEという）が使用され、より強靱性が要求される場合には直鎖状低密度ポリエチレン（以下LLDPEという）が使用される。また、LLDPEとLDPEからなる樹脂混合物を用いてフィルムを成形したり、LLDPEフィルムとHDPEフィルムとの積層フィルムを構成することもある。また、低温（例えば 115°C 付近）での収縮性を必要とする場合には、原料樹脂としてプロピレン・エチレン・ $\alpha\text{-C}_4\text{-10}$ オレフィン三元共重合体や、エチレン・酢酸ビニル共重合体（以下EVAという）が使用されることもある（特公平1-32248、特公平3-42180号公報参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従来のLLDPEは、活性点を複数有する重合触媒を用いて重合反応を行うことによって得られたポリエチレン系樹脂（以下「複数活性点触媒重合によるポリエチレン系樹脂」という）であるため、示差走査熱量計（以下DSCという）を用いて

2

測定した結晶融解ピークの温度より低い融点を有する成分や、高い融点を有する成分が含まれており、このため高倍率延伸や薄肉化といった延伸性に欠け、LLDPEから得られたフィルムは強靱性において充分ではなかった。さらに、このLLDPEフィルムの熱収縮可能な最低温度はせいぜい 130°C 程度であり、EVAフィルムのそれには及ばなかった。

【0005】 また、LDPEフィルムやEVAフィルムは強靱性ではLLDPEフィルムより劣り、特にEVAフィルムは、融点が低いこともあり低温収縮性は良いが、耐熱性ではポリエチレン系樹脂フィルムに及ばなかった。以上のように、従来の樹脂では強靱性、柔軟性、低温収縮性、耐熱性を同時に満足させるフィルムを得るのは困難であった。

【0006】 一方、近年、活性点を一つだけ有する重合触媒を用いて重合反応を行うことによってLLDPEが得られている（このポリエチレン系樹脂を以下「単一活性点触媒重合によるポリエチレン系樹脂」という）。このポリエチレン系樹脂は、上述した複数活性点触媒重合によるポリエチレン系樹脂に比べ、柔軟性、強靱性などの点で優れ、フィルムの低密度化を可能ならしめた。しかし、この樹脂を単独で用いた場合、フィルムを安定に成膜することが困難であり、また、この樹脂は低い融点を有するため、これを高温（ 90°C 程度）で延伸したフィルムは収縮性に乏しいという欠点があった。

【0007】 本発明の目的は、上記の点に鑑み、強靱性に富み、かつ、耐熱性は複数活性点触媒重合によるポリエチレン系樹脂フィルムと遜色なく、EVAフィルムに匹敵する低温収縮性を持ったポリエチレン系熱収縮性フィルムを提供すること、およびその原料樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 複数活性点触媒重合によるポリエチレン系樹脂は分子量分布が比較的広いため成形性が良く、得られたフィルムはEVAフィルムに比べ良好な耐熱性を有している。一方、単一活性点触媒重合によるポリエチレン系樹脂は、分子量分布が比較的狭く、モノマーが均一化され、融点の低下が可能であり、これから得られたフィルムは良好な低温収縮性を発現し、延伸性の良い、柔軟かつ強靱なものである。本発明は、上記2種類のポリエチレン系樹脂を混合してそれらの各長所をそのまま生かすことによって達成されたものである。

【0009】 すなわち、請求項1記載の発明は、活性点を一つ有する重合触媒を用いて重合反応を行うことによって得られ、密度が $0.860 \sim 0.920 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあり、示差走査熱量計を用いて測定した結晶融解ピークが1つであり、かつ、融解ピーク温度から全結晶が融解し終わるまでの温度幅が 20°C 以内である第1ポリエチレン系樹脂10～90重量部と、活性点を複数

3

有する重合触媒を用いて重合反応を行うことによって得られ、密度が $0.905 \sim 0.945 \text{ g/cm}^3$ の範囲にある第2ポリエチレン系樹脂90～10重量部との混合物からなり、第1ポリエチレン系樹脂の密度が第2ポリエチレン系樹脂のそれより低い、熱収縮性フィルム用ポリエチレン系樹脂組成物である。

【0010】また、請求項2記載の発明は、上記樹脂組成物から得られたフィルムを少なくとも一軸方向に延伸してなる熱収縮性フィルムである。

【0011】本発明における2種類のポリエチレン系樹脂の混合比率は、単一活性点触媒によるポリエチレン系樹脂、すなわち上記第1ポリエチレン系樹脂10～90重量部に対し、複数活性点触媒重合によるポリエチレン系樹脂、すなわち上記第2ポリエチレン系樹脂90～10重量部であり、好ましくは前者30～70重量部に対し、後者70～30重量部である。この混合比率の2種類のポリエチレン系樹脂からなる組成物を用いることによって、フィルムの安定成膜が可能になり、かつ、この組成物から延伸性、柔軟性、強靱性に富むフィルムを得ることができる。単一活性点触媒によるポリエチレンの混合比率が上記範囲の下限を下回ると、得られたフィルムの延伸性、低温収縮性が発現しなくなることがあり、所期の柔軟性、強靱性が得られず、また上限を越えるとフィルムの安定成膜が困難となる。

【0012】また、2種類のポリエチレン系樹脂の密度については、単一活性点触媒によるポリエチレン系樹脂の密度は $0.860 \sim 0.920 \text{ g/cm}^3$ 、望ましくは $0.880 \sim 0.910 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあり、複数活性点触媒によるポリエチレン系樹脂の密度は $0.905 \sim 0.945 \text{ g/cm}^3$ 、望ましくは $0.908 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあり、前者の密度は後者のそれより低くなるように、単一活性点触媒によるポリエチレン系樹脂と複数活性点触媒によるポリエチレン系樹脂とが選定される。前者の密度が後者のそれより高いと、良好な低温収縮性と耐熱性とを兼ね備えたフィルムは得られない。

【0013】このような範囲の密度を有する2種類のポリエチレン系樹脂からなる組成物を用いることによって、低温収縮性をEVA並みに近づけることができ、耐熱性は複数活性点触媒によるポリエチレン系樹脂と比較して遜色のないフィルムを成形することができる。

【0014】また、単一活性点触媒によるポリエチレン系樹脂は、DSCを用いて測定した結晶融解ピークが1つであり、かつ、融解ピーク温度から全結晶が融解し終わるまでの温度幅が 20°C 以内であるものである。この温度幅が 20°C を越えると、所望の低温収縮性が発現しないことがある。

【0015】2種類のポリエチレン系樹脂の混合方法は特に限定されない。また、フィルムの製造方法も特に限定されない。例えば、これらの樹脂をペレットの形態で

4

機上で混合し、得られた樹脂組成物をインフレーション法、Tダイ法などによって成膜した後、この膜にテンター延伸法、ロール延伸法、チューブラー延伸法などの延伸加工を施すことができる。これらの延伸加工はフィルムの1軸のみに行われてもよく、2軸にわたり行うこともできる。また、使用される成膜機、延伸機などの装置も複数のものを併用してもよい。

【0016】2種類のポリエチレン系樹脂からなる組成物には、さらに、熱収縮性フィルムの諸物性を損なわない範囲において、酸化防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤などの通常ポリエチレン系樹脂に添加される添加剤を適宜添加することができる。

【0017】こうして得られた熱収縮性フィルムは、好ましくは $30 \sim 60 \mu\text{m}$ の厚みを有する。

【0018】

【作用】本発明では、複数活性点触媒重合によるポリエチレン系樹脂90～10重量部を含む樹脂組成物を用いるので、成形性を良好に保ちかつ耐熱性をあまり低下させることなく備えたフィルムを得ることができる。

【0019】また、上記樹脂組成物は単一活性点触媒重合によるポリエチレン系樹脂10～90重量部を含むので、後者の樹脂を単独で使用した際のフィルム特性である低温収縮性、柔軟性、強靱性、延伸適性をそのまま生かしフィルムを得ることができる。

【0020】以上のように、複数活性点触媒重合によるポリエチレン系樹脂は分子量分布が比較的広いため成形性が良く、一方、単一活性点触媒重合によるポリエチレン系樹脂は、分子量分布が比較的狭く、モノマーの分布が均一化され、融点の低下が可能であるので、これら2種類のポリエチレン系樹脂からなる組成物の使用によって、低温収縮性と耐熱性とを兼ね備え、かつ、延伸性、柔軟性、強靱性に優れた収縮包装用フィルムを得ることができる。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

【0022】実施例1

単一活性点触媒重合によるポリエチレン系樹脂（密度 0.902 g/cm^3 、メルトフローレート1.0、DSC測定による融点 102°C ）70重量部と、複数活性点触媒重合によるポリエチレン系樹脂（密度 0.910 g/cm^3 、メルトフローレート2.0、DSC測定による融点 110°C ）30重量部からなる樹脂組成物を、インフレーション成形機により厚さ $120 \mu\text{m}$ のフィルムとした。

【0023】このフィルムをロール延伸により加熱温度 80°C および 90°C で縦方向（MD方向）に倍率3倍で延伸し、厚さ約 $50 \mu\text{m}$ の熱収縮性フィルム（ 80°C 延伸品および 90°C 延伸品）を得た。

【0024】実施例2

2種類のポリエチレン系樹脂の混合比率を、単一活性点触媒重合によるポリエチレン系樹脂85重量部、複数活性点触媒重合によるポリエチレン系樹脂15重量部としてこれらを混合し、得られた樹脂組成物（密度0.910 g/cm³、メルトフローレート2.2、DSC測定による融点100℃）を用いることを除いて、実施例1と同様にして熱収縮性フィルムを得た。

【0025】比較例1

原料樹脂として、単一活性点触媒重合によるポリエチレン系樹脂（密度0.905 g/cm³、メルトフローレート2.0、DSC測定による融点94℃）のみを用いることを除いて、実施例1と同様にして熱収縮性フィルムを得た。

【0026】比較例2

原料樹脂として、複数活性点触媒重合によるポリエチレン系樹脂（密度0.910 g/cm³、メルトフローレート2.0、DSC測定による融点110℃）のみを用いることを除いて、実施例1と同様にして熱収縮性フィルムを得た。

【0027】比較例3

Tダイ法による3層共押出によって、複数活性点触媒重合によるポリエチレン系樹脂（密度0.910 g/cm³、メルトフローレート2.0、DSC測定による融点110℃）から得られた2枚のフィルムで、複数活性点触媒重合によるポリエチレン系樹脂（密度0.940 g/cm³、メルトフローレート0.3、DSC測定による融点127℃）から得られたフィルムを挟んだサンドイッチ状の積層フィルムを得た。ついで、このフィルムを実施例1と同様に延伸して熱収縮性フィルムを得た。

【0028】比較例4

原料樹脂として、エチレン・酢酸ビニル共重合体（密度0.931 g/cm³、メルトフローレート0.3、DSC測定による融点105℃）のみを用いることを除いて、実施例1と同様にして熱収縮性フィルムを得た。

【0029】原料樹脂の物性および混合割合を表1にまとめて示す。

【0030】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3		比較例4
第1PE							
密度 (g/cm^3)	0.902	0.902	0.905		—		EVA
MFR	1.0	1.0	2.0		—		密度 0.931 (g/cm^3)
融点 ($^{\circ}\text{C}$)	102	102	94		—		
第2PE					(a)	(b)	MFR
密度 (g/cm^3)	0.910	0.910	—	0.910	0.910	0.940	0.3
MFR	2.0	2.0	—	2.0	2.0	0.3	融点 105 $^{\circ}\text{C}$
融点 ($^{\circ}\text{C}$)	110	110	—	110	110	127	
第1PE / 第2PE (重量比)	70/30	85/15	—	—	—		—

第1PE：単一活性点触媒重合によるポリエチレン系樹脂

第2PE：複数活性点触媒重合によるポリエチレン系樹脂

融点：DSC測定による融点

EVA：エチレン・酢酸ビニル共重合体

性能試験

実施例および比較例で得られた各熱収縮性フィルムを対象として、下記の項目について、性能試験を行った。

【0031】(1) 熱収縮率測定
フィルム切片的縦方向（MD方向）に並ぶ任意の2点間の距離を予め測定し、フィルムをギヤオープンにて所定

温度で加熱した後、再びその2点間の距離を測定し、収縮率を求めた。

【0032】この測定結果を表2に示す。

【0033】

【表2】

熱収縮率 (単位%)

サンプル	実施例1		実施例2		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4	
	80	90	80	90	80	90	80	90	80	90	80	90
80℃	23	13	29	12	30	8	27	14	25	17	21	測定不可
90℃	40	28	41	26	47	23	40	29	35	27	36	
100℃	52	51	57	56	61	60	50	49	46	42	54	
110℃	77	77	78	80	70	70	58	58	54	54	83	
120℃	85	84	79	81	76	77	69	71	62	64	87	
130℃	85	85	80	81	76	75	78	69	70	69	87	

実施例および比較例における「80」および「90」は、80℃延伸品および90℃延伸品をそれぞれ示す。

比較例4の90℃延伸品の熱収縮率はフィルム破れのため測定不可であった。

表2から明らかなように、実施例1、2および比較例1の熱収縮性フィルムは、その他のフィルムに比べ、100℃までの低温領域で高い収縮率を示した。

【0034】(2) 熱収縮応力測定

縦150mm、横25mmのフィルム切片を恒温槽を持つ引張試験機にチャック間距離100mmで取付け、これを10℃/min. の速度で昇温し、所定温度における応力を測定した。

【0035】この測定結果を表3に示す。

【0036】

【表3】

熱収縮応力 (単位 kg/mm²)

サンプル	実施例1		実施例2		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4	
	80	90	80	90	80	90	80	90	80	90	80	90
50℃	0.10	0.09	0.15	0.11	0.12	0.03	0.12	0.07	0.16	0.10	0.24	0.07
60℃	0.20	0.18	0.26	0.16	0.24	0.04	0.20	0.15	0.32	0.20	0.37	0.09
70℃	0.33	0.26	0.36	0.22	0.33	0.06	0.30	0.21	0.44	0.29	0.51	0.10
80℃	0.44	0.35	0.47	0.29	0.41	0.09	0.42	0.29	0.58	0.40	0.66	0.22
90℃	0.49	0.44	0.49	0.33	0.44	0.12	0.45	0.35	0.62	0.51	0.68	0.33
100℃	0.36	0.47	0.41	0.36	0.33	0.06	0.34	0.37	0.54	0.57	破	破
110℃	0.05	0.32	0.12	0.15	0.02	0.02	0.18	0.24	0.38	0.48	破	破
120℃	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	0.06	0.20	0.28	破	破

実施例および比較例における「80」および「90」は、80℃延伸品および90℃延伸品をそれぞれ示す。

表3から明らかなように、比較例3、4の熱収縮性フィルムは、その他のフィルムに比べ高い応力を示した。ま

た、比較例1の熱収縮性フィルムでは、90℃延伸品の収縮応力が特別低かった。

〔0037〕(3) 熱収縮包装機による包装テスト

80℃にて延伸した熱収縮性フィルムを幅440mm、長さ860mmの大きさにカットし、このフィルム切片を用いて、段ボールトレイに入れた缶ジュース(270×325×135mm)をスリーブ包装した。各包装品*

*を所定温度で8秒間加熱トンネルに通してフィルムを熱収縮させ、得られた収縮品の収縮具合および外観をそれぞれ○、△、×の3段階で評価した。

〔0038〕この測定結果を表4に示す。

〔0039〕

〔表4〕

収縮包装テスト

サンプル	実施例1		実施例2		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4	
	収縮	外観	収縮	外観	収縮	外観	収縮	外観	収縮	外観	収縮	外観
110℃	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
115℃	△	△	△	△	△	△	×	×	×	×	△	△
120℃	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	△	×
125℃	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×
130℃	○	○	○	△	○	△	○	○	△	△	×	×
140℃	○	×	○	×	○	×	○	△	○	○	×	×

×：収縮不足または完全な破れ

△：やや収縮不足または一部破れ

○：収縮外観とも良好

表4から明らかなように、実施例1、2の熱収縮性フィルムは、比較例3、4の熱収縮性フィルムと同程度の低温収縮性を示した。また外観は、実施例の熱収縮性フィルムでは比較例のフィルムより良好であり、比較例1、2の熱収縮性フィルムにおいて若干悪く、比較例4の熱収縮性フィルムでは悪かった。また、耐熱性は比較例4の熱収縮性フィルムで最も悪かった。

〔0040〕したがって、総合的評価を下すと、実施例の熱収縮性フィルムはいずれの項目においても比較例の

ものに優るとも劣らない性能を示すことが認められる。

〔0041〕

【発明の効果】以上のように、本発明により、フィルム原料樹脂として、2種類のポリエチレン系樹脂からなる樹脂組成物を用いるので、それら樹脂の各長所をそのまま生かして、低温収縮性と耐熱性とを兼ね備え、かつ、延伸性、柔軟性、強靱性に優れた収縮包装用フィルムを得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 2 9 K 105:02

B 2 9 L 7:00